Ueber die

# Einwirkung von Thionylchlorid

## auf einige substituirte

# Aniline und auf Carbaminsäureester.

---

**Inaugural-Dissertation**

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

**Max Lewinski**

aus Thorn (Wloclawek).

---

**Rostock.**

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seinen

lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0071

Bei Versuchen, die A. Michaelis[1]) im Jahre 1889 anstellte, gelang es ihm, die beiden Wasserstoffatome des Aminrestes im Phenylhydrazin und dessen Homologen durch das Radical „SO“ zu ersetzen, indem er Thionylchlorid auf aromatische Hydrazine einwirken liess.

Es entstehen so gut charakterisirte Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5NHN = SO \text{ oder}$$
$$C_6H_5NRN = SO,$$

wobei „R“ ein Alkyl bedeutet.

Dieselben sind gegen Wasser beständig, zerfallen aber durch Alkalien in schwefligsaures Salz und Hydrazine.

In Folge dieser Untersuchung studirten A. Michaelis und Herz[2]) die Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre aromatische Amine und gelangten auch hier zu wohlcharakterisirten Verbindungen, den Thionylaminen, die von A. Michaelis und seinen Schülern sehr eingehend untersucht und vor Kurzem in einer ausführlichen Abhandlung[3]) beschrieben worden sind.

---

[1]) Berl. Ber. XXIII. 2228.
[2]) Berl. Ber. XXIII. 3480.
[3]) Annal. Chem. 274. 173.

Am leichtesten erhältlich sind die Thionylamine in der aromatischen Reihe. Fast immer entstehen dieselben in glatter Reaction, wenn man das salzsaure Salz des Amins mit Benzol übergiesst und die berechnete Menge Thionylchlorid hinzugiebt.

Man erwärmt so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis keine Salzsäure mehr entweicht und die Lösung klar geworden ist.

Diese Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5NH_2, HCl + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 3\,HCl.$$

Das Thionylanilin selber ist eine bei 200° siedende gelb gefärbte Flüssigkeit, die einen aromatischen und zugleich stechenden Geruch besitzt.

Seine Homologen sind ebenfalls gelbe aromatisch riechende Flüssigkeiten, die sich unzersetzt destilliren lassen.

Zunächst sind die Thionylamine dadurch charakterisirt, dass sie sich mit Wasser und somit auch an feuchter Luft mehr oder weniger leicht in schweflige Säure und die Base, resp. in das schwefligsaure Salz derselben umsetzen. Die gleiche Reaction findet bei Einwirkung von verdünnten Säuren statt, nur dass sich dann natürlich die Säuren mit dem Amin zum Salz vereinigen, während schweflige Säure frei wird.

Bedeutend leichter spalten Alkalien das Molekül der Thionylamine, unter Bildung von freiem Amin und schwefligsaurem Alkali.

Diese Reactionen verlaufen quantitativ und sind ein gewichtiger Beweis, dass der Thionylrest an den Stickstoff gebunden ist.

Je mehr Methylgruppen diese Verbindungen enthalten, desto beständiger sind sie gegen Wasser; so ist z. B. Thionyl-Mesidin $(CH_3)_3C_6H_2N = SO$ fast unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Thionyl-Naphtylamine sind fest und es ist die α-Verbindung bei weitem beständiger, als die β-Verbindung. In gleicher Weise liefern auch die Amidoazobenzole glatt Thionyl-Verbindungen.

Genau so wie von den Aminen lassen sich von ihren Substitutionsproducten Thionylamine erhalten, z. B. von dem Chlor-, Brom-, Nitroanilin oder dem Bromnaphtylamin. Es gelang sogar, vom Tetrabromanilin die entsprechende Thionyl-Verbindung darzustellen.

Diese Körper sind durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und zumeist fest.

Nicht zugänglich für die Reaction waren die durch Hydroxyl oder Carboxyl substituirten Amine, also Amidophenol und Amidobenzoësäure.

Dieses Verhalten wird wesentlich durch die electronegative Natur der Hydroxyl- und Carboxylgruppe bedingt, da, sobald das Wasserstoffatom der „OH"-Gruppe durch Aethyl ersetzt wird, also der saure Charakter aufgehoben ist, sich leicht Thionylamine erhalten lassen.

So bilden Anisidin, Phenetidin und die Methyl- wie Aethylester der Amidobenzoësäure entsprechende Thionyl-Verbindungen.

Es war nunmehr von Interesse festzustellen, ob nicht auch durch den Eintritt von mehreren electronegativen Radicalen, wie Chlor, Brom, Jod, $NO_2$, in ähnlicher Weise wie durch Hydroxyl und Carboxyl die Fähigkeit aromatischer Amine, Thionylamine zu bilden, aufgehoben wird.

Diese Frage habe ich in der folgenden Experimentaluntersuchung auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis zu lösen gesucht und daneben auch die Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester näher studirt.

Bevor ich auf die Beschreibung der Ergebnisse meiner Untersuchung eingehe, sei es mir gestattet, die früheren Arbeiten über die Einwirkung von Thionylchlorid auf substituirte Amine anzuführen.

Von A. Michaelis und Hümme[1]) wurden die Thionyl-Verbindungen der drei isomeren Monochloraniline und die des p-Monojodanilins dargestellt, sowie die drei isomeren Nitro-Thionylaniline.

Von den Bromsubstitutionsproducten des Anilins gelang es ihnen sogar, vom Tetrabromanilin, welches kaum noch basische Eigenschaften besitzt, eine Thionylverbindung zu erhalten.

Siebert[2]) untersuchte das m-Thionyltoluidin, sowie die Brom- und Nitro-Thionyltoluidine.

Buntrock[3]) bearbeitete die Thionyl-Verbindungen der Naphthylamine und deren durch Brom und $NO_2$ substituirten Derivate.

Sehr interessant war das Verhalten der Phenylendiamine gegen Thionylchlorid, welches Buntrock ebenfalls studirte.

Es liefern nämlich nur die para- und meta-Verbindungen Thionylderivate, die ortho-Verbindung hingegen das von Hinsberg[4]) entdeckte Piazthiol, wobei wahrscheinlich intermediär Thionyl-Verbindungen sich bilden.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,SOCl_2$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>\!S + SO_2 + 2\,HCl$$

---

[1]) Berl. Ber. XXIV. 754. Ann. Chem. 274, 217.

[2]) Rostocker Inaug.-Diss. 1893. Ann. Chem. a. a. O. S. 226 und 230.

[3]) Rostocker Inaug.-Diss. 1892. Ann. Chem. a. a. O. S. 259.

[4]) Berl. Ber. XXII. 2899.

Junghans[1]) untersuchte in neuerer Zeit die Einwirkung des Thionylchlorids auf Xylidine, Cumidine, Mesidin und Phenetidin. Küper[2]) erhielt das Thionylfluorxylidin, das ein gelbes aromatisch riechendes Oel bildet. Es ist gegen Wasser sehr beständig, zersetzt sich, mit Alkalien zusammengebracht, leicht und war selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen.

Haegele[3]) erhielt bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidophenole keine Thionylderivate, dagegen lieferten die Aether dieses Körpers leicht Thionyl-Verbindungen. Siebert[4]) zeigte, dass nicht die Amidobenzoesäure, aber wohl deren Ester für die Einführung des Thionyls zugänglich ist,

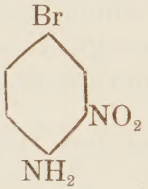
---

[1]) Rostocker Inaug.-Diss. 1892. Ann. Chem. a. a. O. S. 233.
[2]) Ann. Chem. a. a. O. S. 236.
[3]) Rostocker Inaug.-Diss. 1893.
[4]) Ann. Chem 274, 247.

# Experimenteller Theil.

**Thionylchlorid und p-Brom-Nitroanilin.**

$Br : NO_2 : NH_2$.




Es wurde zuerst versucht, das zu der Untersuchung nöthige p-Brom-Nitroanilin nach der von Körner[1]) angegebenen Methode durch Behandeln von Bromdinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr und sechsstündigem Erhitzen auf 180° zu erhalten.

Die Ausbeute war jedoch sehr gering, und gelang es trotz mehrfachen vergeblichen Versuchen nicht, durch Umkrystallisiren das Product rein bezw. vom Schmelzpunkt 131° zu erhalten.

Es wurde daher die von Nölting[2]) angegebene Methode des directen Nitrirens von p-Bromanilin in der Kälte angewandt.

p-Bromanilin wird in 10 Theilen Schwefelsäure von 66 % gelöst und tropfenweise Salpetersäure von 85 % (1,478 spec. Gew.) langsam hinzugefügt.

[1]) Körner, Jahresber. f. Chem. 1875, 328 und 351.
[2]) Berl. Ber. Bd. 7. 1564.
Berl. Ber. Bd. 17. 266.

Während der ganzen Operation muss das Gefäss in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt werden.

Das Reactionsproduct wird in ein grosses Becherglas, welches mit Eiswasser und Eisstückchen gefüllt ist, hineingegeben.

Der Körper scheidet sich zuerst darin als orangerother Niederschlag ab, wird filtrirt und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält dann das p-Brom-m-Nitroanilin völlig rein in schönen verfilzten orangenen Nadeln vom Schmelzpunkt 131 °.

Es wurden nunmehr zu 10 Gramm der Base, welche in 20 Gramm wasserfreien Benzols gelöst war, die berechnete Menge Thionylchlorid hinzugesetzt. In der Kälte fand keinerlei Einwirkung statt.

Auf dem Wasserbade, am Rückflusskühler erhitzt, entweicht stromweise Salzsäure und es ist die Reaction nach einigen Stunden als beendet anzusehen, da die Flüssigkeit klar wird und die Gasentwickelung aufhört.

Die Lösung wird vom überschüssigen Benzol, durch Abdestilliren desselben auf dem Wasserbade bis ungefähr zur Hälfte befreit und der Rückstand bei möglichstem Luftabschluss filtrirt. Nunmehr giebt man wasserfreien, niedrig siedenden Petroläther langsam hinzu, unter Vermeidung des zu schnellen Vermischens. Nach einigen Stunden scheidet sich der Körper in schönen, grossen, dunkelrothen Nadeln ab.

Nach Abgiessen des Gemenges von Benzol und Petroläther wird die Substanz wiederholt mit niedrig siedendem Petroläther übergossen und darauf durch Absaugen des Aethers an der Luftpumpe ganz von ihm befreit.

Der erhaltene Körper zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von

46° und ist durch die mit Alkalien eintretende Spaltung, bei welcher neben $SO_2$ die freie Base wieder entsteht, als Thionylamin charakterisirt.

I. Analyse:

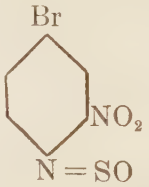
0,244 Subst. lieferten 0,208 $BaSO_4$.

II. Analyse:

0,253 Subst. lieferten 0,215 $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 12,16 % S. | I. 11,724 % S. |
| | II. 11,7 % S. |

Das p-Brom-m-Nitrothionylanilin

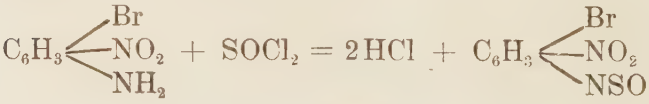



ist in Benzol und Alkohol leicht löslich, in Petroläther so gut wie unlöslich.

Mit absolutem Alkohol setzt es sich in der Kälte zu Schwefligsäureäthylester unter Regeneration der freien Base um.

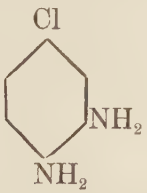
Diese Reaction wird später bei dem Abschnitt, der die Einwirkung von absolutem Alkohol auf Thionylamine behandelt, näher beschrieben werden.

Das p-Brom-m-Nitrothionylanilin zersetzt sich leicht an der Luft. Die Bildung der Verbindung verläuft nach der Gleichung:



**Thionylchlorid und p-Chlor-m-Nitroanilin.**

$Cl : NO_2 : NH_2$.




Analog der entsprechenden Bromverbindung wurde die Darstellung des Körpers nach der bereits angegebenen Körner'schen Methode durch Erhitzen von Chlor-Dinitrobenzol mit alkolischem Ammoniak im Schiessofen versucht. Auch jetzt war die Ausbeute keine lohnende. Daher wurde auch hier die Darstellung der Substanz nach der von Nölting angegebenen Methode des Nitrirens von p-Chloranilin in der Kälte vorgenommen.

Das p-Chlor-m-Nitroanilin krystallisirt in langen, gelben, feinverfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 104—105°. 5 Gramm der Substanz wurden nun zur Darstellung der gesuchten Thionyl-Verbindung in der vierfachen Menge wasserfreien Benzols gelöst, da die Substanz darin nicht so leicht wie die entsprechende Bromverbindung löslich ist, und die berechnete Menge Thionylchlorid hinzugegeben.

Auch hier verläuft die Reaction sehr glatt. Die Entwickelung von Salzsäure ist ziemlich heftig, die Flüssigkeit wird bei andauerndem Kochen klarer, und setzt man das Erwärmen auch hier so lange fort, bis keine Salzsäure mehr entweicht und die Lösung ganz klar geworden war.

Das überschüssige Benzol wird abdestillirt, die Flüssigkeit filtrirt und vorsichtig unter Vermeiden

des zu raschen Vermischens wasserfreier Petroläther hinzugegeben.

Der Körper wird dann genau so behandelt wie die entsprechende Bromverbindung; man erhält ihn nach einmaligem Umkrystallisiren aus ganz wenig Benzol in kleinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 39—40°. Qualitativ verhält sich die Substanz wie eine Thionylverbindung.

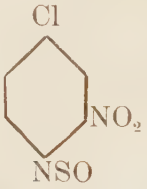
I. Analyse:

0,168 Subst. ergaben 0,176 $BaSO_4$.

II. Analyse:

0,153 Subst. ergaben 0,161 $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 14,628 % S. | I. 14,405 % S. |
| | II. 14,509 % S. |



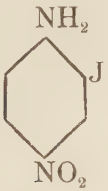

Das p-Chlor-m-Nitrothionylanilin ist in Benzol leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Cl\\NH_2\end{cases} + SOCl_2 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Cl\\NSO\end{cases} + 2HCl$$

**Thionylchlorid und Ortho-Jod-p-Nitroanilin.**

$NH_2 : NO_2$.




Diese Verbindung[1]) wird am zweckmässigsten durch Einleiten von 2 Molekülen Chlorjod in eine salzsaure Lösung von 1 Molekül p-Nitroanilin hergestellt.

Das o-Jod-p-Nitroanilin krystallisirt in kleinen Nadeln von hellgelber Farbe aus Alkohol.

Auf 10 Gramm der Verbindung liess ich vorerst in Benzollösung Thionylchlorid in berechneter Menge einwirken.

Die Umsetzung geht jedoch ausserordentlich langsam vor sich, und erst nach 10—11stündigem Kochen auf dem Wasserbade kann die Reaction als beendet angesehen werden.

Es empfiehlt sich daher, mit einem Ueberschuss von Thionylchlorid zu arbeiten oder direct $SOCl_2$ auf die Base einwirken zu lassen, um so mehr als solche in Benzol nicht leicht löslich ist.

Nunmehr verläuft die Reaction sehr glatt, die nach 4-5stündigem Kochen erhaltene klare Lösung ist braun. Der Körper krystallisirt aus derselben in kleinen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 122°.

Die qualitative Untersuchung charakterisirte den Körper als Thionylverbindung.

---

[1]) Michael, Norton, Berl. Ber. 11. 113.

Analyse:

0,296 Subst. lieferten 0,211 $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 10,28 % S. | 9,75 % S. |

Stickstoffbestimmung:

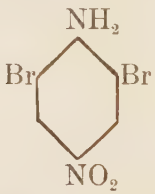
0,2475 Subst. ergaben 19 ccm. bei 15° und 772 mm.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 9,14 % N. | 9,13 % N. |

Nachdem Thionylchlorid mit monohalogenirten Nitroanilinen die entsprechenden Thionylamine geliefert hatte, war es von Interesse festzustellen, ob die durch zwei Halogene subsituirten Nitroaniline, welche eine wesentlich geringere Basicität besitzen, noch im gleichen Sinne mit Thionylchlorid reagiren würden.

**Thionylchlorid und m(v)-Dibromnitroanilin.**

$NH_2 : Br : NO_2$.




Nach den Angaben von Nölting[1]) wird dieser Körper durch Behandeln von 1,4 Nitroanilin mit Bromwasser dargestellt. Er krystallisirt in kleinen gelben, schön ausgebildeten Blättchen vom Schmelzpunkt 203—204°.

10 Gramm der Substanz wurden mit 20 Gramm Benzol übergossen und unter Zusatz der berechneten Menge Thionylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt.

[1]) Berl. Ber. 7. 1564.

Die Verbindung erwies sich als in Benzol schwer löslich und entwickelte nur wenig Salzsäure.

Ich liess daher bei einem zweiten Versuch einen Ueberschuss von Thionylchlorid auf dieselbe, ohne Benzol zuzugeben, einwirken und erwärmte unter gleichen Bedingungen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler.

Nach ganz kurzer Zeit entwich stromweise Salzsäure, und nach mehrstündigem Kochen erhielt ich eine klare Lösung unter gleichzeitiger Abnahme der Gasentwickelung.

Das Thionylchlorid wird zum grossen Theil auf dem Wasserbade abdestillirt und das Reactionsproduct stehen gelassen.

Der Körper krystallisirt bald in sehr schönen, grossen, hellgelben Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren gelang es mir, ihn auf den Schmelzpunkt von 125—126° zu bringen.

Nachdem ich ein wenig davon pulverisirt hatte, was sich bei schön krystallisirenden Thionylverbindungen empfiehlt, da sonst die Körper nicht ganz so leicht von wässerigen Alkalien gespalten werden, prüfte ich mit Erfolg auf Thionyl.

I. Analyse:

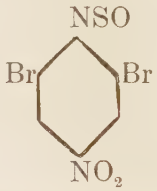
0,242 Subst. ergaben 0,159 $BaSO_4$.

II. Analyse:

0,178 Subst. ergaben 0,116 $BaSO_4$.

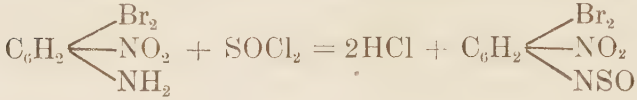
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 9,32 % S. | I. 9,09 % S. |
| | II. 8,92 % S. |

Das m-Dibromnitrothionylanilin




ist in Benzol nicht leicht löslich, viel besser dagegen in Alkohol und Thionylchlorid, wie auch in Petroläther.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:




**Thionylchlorid und Dichlor-p-Nitroanilin.**

$NH_2 : Cl : NO_2$.

Das Dichlor-p-Nitroanilin entsteht nach den Angaben von Körner[1]) und Witt[2]) beim directen Chloriren von p-Nitroanilin und krystallisirt in citronengelben, kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. Unter Zugabe eines Ueberschusses von Thionylchlorid erwärmte ich 6 Gramm der Substanz auf dem Wasserbade. Nach ungefähr eintägigem Kochen konnte die Reaction als beendet angesehen werden. Das Thionylchlorid

[1]) Jahrb. 1875. 323.
[2]) Berl. Ber. 8. 143

wird zum grössten Theil abdestillirt, worauf der Körper nach mehrstündigem Stehen in kleinen braungelben Nadeln auskrystallisirt.

Man erhält den Körper aus Benzol umkrystallisirt in gelben Schüppchen, die den constanten Schmelzpunkt 92° zeigten.

Die Thionylverbindung wird an der Luft rasch zersetzt unter Regeneration der freien Base.

I. Analyse:

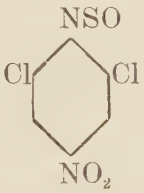
0,1695 Subst. ergaben 0,016 $BaSO_4$.

II. Analyse:

0,173 Subst. ergaben 0,019 $BaSO_4$.

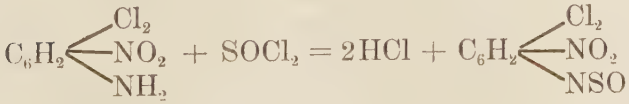
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 12,7 % S. | I. 13,01 % S. |
| | II. 12,67 % S. |

Das Dichlornitrothionylanilin




ist in Benzol und Alkohol schwer, in Petroläther leichter löslich.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



**Thionylchlorid und Dijod-p-Nitroanilin.**

$NH_2 : J : NO_2 : J.$

Das Dijod-p-Nitroanilin [1]) wird durch Einleiten von 2 Mol. Chlorjod in eine Lösung von p-Nitroanilin in Chloroform gewonnen und krystallisirt in gut ausgebildeten Nadeln oder Schüppchen vom Schmelzpunkt 244°. 10 Gramm der Substanz wurden 9 bis 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von $SOCl_2$ erwärmt.

Unter steter Salzsäureentwickelung wird die Lösung allmälig klar und es findet ganz plötzlich ein Braunwerden der vordem gelben Flüssigkeit statt. Die Reaction ist dann kurz darauf als beendet anzusehen. Das Thionylchlorid wird zur Hälfte abdestillirt und niedrig siedender Petroläther zugegeben. In einigen Stunden war der Körper in feinen, grünlich gelben Nädelchen auskrystallisirt und wurde wiederholt durch Abspülen mit Petroläther gereinigt. Er zeigte die Thionylaminreaction sehr deutlich und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Analyse:

0,2317 Subst. ergaben 0,1127 $BaSO_4$.

II. Analyse:

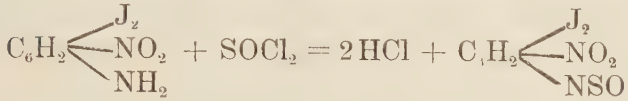
0,2627 Subst. ergaben 0,137 $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,30 % S. | I. 6,909 % S. |
| | II. 7,19 % S. |

[1]) Michael, Norton.

Der Körper schmilzt bei 155°, ist in Petroläther viel schwerer löslich als die entsprechende Dibrom- und Dichlorverbindung, leicht löslich in Benzol und wird nach dem Pulverisiren von wässrigen Alkalien leicht in Dijodnitroanilin und schwefligsauren Alkali gespalten.

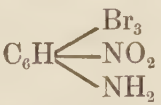
Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Nachdem die Einwirkung auf die durch zwei Halogene substituirten Nitroaniline untersucht war, unterzog ich auch die durch drei Halogene substituirten dem gleichen Condensationsprocess mit Thionylchlorid.

Es gelang mir auch hier, die erwarteten Thionylverbindungen des Tribromnitro- und des Trichlornitroanilins darzustellen.

### Thionylchlorid und Tribromnitroanilin.



Das Tribromnitroanilin [1]) wird am zweckmässigsten durch directes Bromiren von dem bereits beschriebenen p-Brom-m-Nitroanilin in eisessigsaurer Lösung erhalten.

10 Gramm p-Brom-Nitroanilin werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, nachdem man vorher einen Ueberschuss von Brom und 30 Gramm Eisessig hinzugesetzt hat. Nach ungefähr

[1]) Berl. Ber. 17. 266.

einstündigem Kochen ist die Reaction beendet. Der Körper krystallisirt dann nach Verjagen des überschüssigen Broms und längerem Stehenlassen aus Eisessig in kleinen, grünlich-gelben Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt den richtigen Schmelzpunkt von 102° zeigten. Nachdem ich mir auf diese Weise eine grössere Menge des Tribrom-m-Nitroanilins dargestellt hatte, liess ich auf 6 Gramm dieser Substanz einen Ueberschuss von Thionylchlorid einwirken.

Die Salzsäureentwickelung war recht lebhaft und es nahm die Lösung nach zwei- bis dreistündigem Kochen eine dunkelbraune Färbung an.

Nach Beendigung der Reaction destillirte ich das überschüssige Thionychlorid ab und gab in gewohnter Weise Petroläther zu, um das erwartete Thionylamin auszufällen.

Es krystallisirte jedoch auch nach längerem Stehen nicht aus, und die Vermuthung lag nahe, dass die gesuchte Thionylverbindung bei dem niedrigen Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz wohl leicht eine Flüssigkeit sein könnte.

Der zugegebene Petroläther wurde wieder durch Destillation entfernt und die letzten Spuren des Thionylchlorids auf dem Wasserbade durch Er-Erwärmen, unter gleichzeitiger Verbindung des das Thionylchlorid und die Flüssigkeit enthaltenden Kölbchens mit der Wasserluftpumpe verflüchtigt.

Auf diese Weise gelang es, die Verbindung völlig vom Thionylchlorid zu befreien, und ich erhielt als Rückstand eine ölartige, braune Flüssigkeit, die sich als Thionylverbindung ergab.

Da anzunehmen war, dass die Verbindung nicht unzersetzt sieden würde, so musste von der Feststellung des Siedepunktes Abstand genommen werden.

I. Analyse.

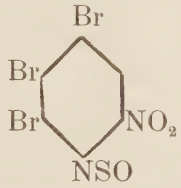
0,218 Subst. ergaben 0,115 $BaSO_4$.

II. Analyse.

0,205 Subst. ergaben 0,103 $BaSO_4$.

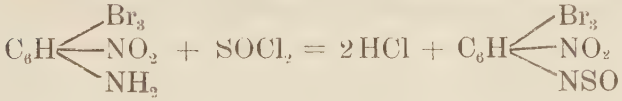
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,31 % S. | I. 7,247 % S. |
| | II. 6,92 % S. |

Das v-Tribrom-m-Nitrothionylanilin



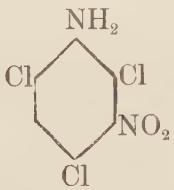

riecht stark nach schwefliger Säure und ist leicht zersetzbar.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:




**Thionylchlorid und Trichlor-m-Nitroanilin.**

$NH_2 : Cl : NO_2 : Cl : Cl.$




Nach den Angaben von Langer[1]) wird das Trichlor-m-Nitroanilin durch Einleiten von lufthaltigem Chlor in eine Lösung von m-Nitroanilin

[1]) Liebig's Annal. 215. 109.

in concentrirter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in feinen braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 98 °.

6 Gramm dieser Substanz werden analog der entsprechenden Tribromverbindung mit einem Ueberschuss von Thionylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach vier- bis fünfstündigem Kochen ist die Reaction als beendet anzusehen.

Nach dem Abdestilliren des Thionylchlorids bis ungefähr zur Hälfte der zugegebenen Menge wurde auch hier niedrigsiedender Petroläther zugegeben, ohne jedoch eine Fällung zu erhalten.

Es wurde daher der Petroläther wieder entfernt und die Verbindung in der beim Tribromnitrothionylanilin angegebenen Weise völlig von Thionylchlorid befreit.

Der Körper bleibt als hellbraune Flüssigkeit zurück und wurde als Thionylverbindung erkannt.

I. Analyse:

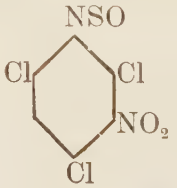
0,1301 Subst. ergaben 0,101 $BaSO_4$.

II. Analyse:

0,153 Subst. ergaben 0,136 $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 11,18 % S. | I. 10,707 % S. |
| | II. 11,37 % S. |

Das Trichlor-m-Nitrothionylanilin




riecht schwach nach schwefliger Säure und wurde auch hier aus denselben Gründen wie bei der

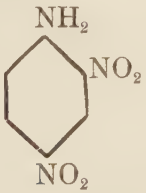
entsprechenden Bromverbindung von der Feststellung des Siedepunktes Abstand genommen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H\begin{cases}Cl_3\\NO_2\\NH_2\end{cases} + SOCl_2 = C_6H\begin{cases}Cl_3\\NO_2\\NSO\end{cases} + 2\,HCl$$

Nachdem auch bei drei Substituenten im Nitroanilin der electronegative Charakter der Substanzen noch kein so ausgesprochener war, dass Thionylchlorid nicht im Stande gewesen wäre, mit denselben Thionylamine zu bilden, ging ich einen Schritt weiter und liess Thionylchlorid auf durch zwei Nitrogruppen substituirtes Anilin einwirken.

### Thionylchlorid und α-Dinitroanilin

$NH_2 : NO_2 : NO_2$.




Nach den Angaben von Salkowsky[1]) erhält man diese Verbindung durch Erhitzen von m-Dinitroanisol mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 140°. Nach mehrstündigem Erhitzen fällt das α-Dinitroanilin in schönen, gelben Nadeln oder Säulen vom Schmelzpunkt 182° aus. 6 Gramm der Substanz werden wie gewöhnlich mit einem Ueberschuss von Thionylchlorid versetzt und auf dem Wasser-

[1]) Liebig's Annal. 174. 263.
Berl. Ber. 6. 610.

bade erwärmt. Die Entwickelung von Salzsäure ist eine recht lebhafte und es ist die Reaction nach drei- bis vierstündigem Kochen als beendet anzusehen.

Man destillirt das Thionylchlorid darauf bis zur Hälfte ab und fällt nach einigen Stunden der Körper in kleinen, gelben Nadeln aus. Nach Reinigen und Umkrystallisiren aus Benzol zeigt die Verbindung den constanten Schmelzpunkt 158—159 °.

I. Analyse:

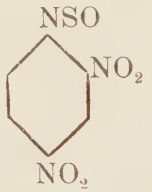
0,2385 Subst. ergaben 0,24 $BaSO_4$.

II. Analyse:

0,221 Subst. ergaben 0,22 $BaSO_4$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 13,97 % S. | I. 13,66 % S. |
| | II. 13,71 % S. |

Das Dinitrothionylanilin




ist in Benzol und Alkohol leicht löslich, schwerer hingegen in Petroläther.

Es zersetzt sich sehr rasch und riecht beim Aufbewahren intensiv nach schwefliger Säure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

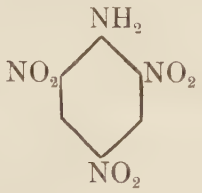
$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NH_2\end{cases} + SOCl_2 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NSO\end{cases} + 2\,HCl$$

Nachdem ich so die Einwirkung von Thionylchlorid auf das durch zwei Nitrogruppen substituirte Anilin festgestellt hatte, unternahm ich einen Versuch in

der Richtung, dass ich das Trinitroanilin mit Thionylchlorid zusammenbrachte, in der Erwartung, auch hier vielleicht noch ein Thionylamin zu erhalten.

**Thionylchlorid und Trinitroanilin (Pikramin).**

$NH_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2$.




Das Trinitroanilin wurde nach den Angaben von Pisani[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlortrinitrobenzol erhalten. Es krystallisirte in hellbraunen, röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°.

10 Gramm der Substanz wurden mit einem Ueberschuss von Thionylchlorid, wie gewohnt, auf dem Wasserbade erhitzt. Es fand eine geringe Gasentwicklung statt, jedoch resultirte nach tagelangem Kochen wiederum das Trinitroanilin, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde. Behandeln mit wässrigen Alkalien und Zugabe von Schwefelsäure zeigte, dass in der Substanz die Gruppe SO nicht vorhanden war.

Ich wandte nunmehr Benzol als Lösungsmittel an, aber auch jetzt war das Resultat ein ganz negatives.

Ein letzter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass 5 Gramm Trinitroanilin im Einschmelzrohr mit überschüssigem Thionylchlorid zuerst auf

[1]) Liebig's Annal. 92. 326.

100°, später auf 120—130° erwärmt wurden. Auch bei diesen Versuchen blieb das Trinitroanilin unverändert zurück.

Es ergiebt sich also aus diesen Untersuchungen, dass die Einführung des Thionyls in die Nitromono-di- und -trihalogenderivate des Anilins, sowie in das Dinitroanilin noch möglich ist, während sich das Trinitroanilin indifferent verhält. Der Eintritt der Nitrogruppen vermag also die Bildung von Thionylaminen sehr viel leichter zu verhindern, als der von Halogenatomen.

## Versuche zur Darstellung von Condensationsproducten von einigen Thionylaminen mit aromatischen Aldehyden.

In Folge seiner Untersuchungen über die Thionylamine wurde von A. Michaelis[1]) festgestellt, dass die Thionylverbindungen des Anilins und Toluidins mit Benzaldehyd krystallinische, schwefelhaltige Verbindungen liefern. Diese Producte scheiden sich unter Wärmeentwicklung ab, wenn man die Thionylverbindung mit gleichen Theilen der freien Base in Alkohol löste und Benzaldehyd hinzugiebt.

Auf diese Weise erhielt A. Michaelis das schwefligsaure Benzanilin, welches in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° krystallisirt.

Im Jahre 1881 hatte H. Schiff[2]) diesen Körper durch Einwirken von Benzaldehyd auf schwefligsaures Anilin erhalten und nach einer Schwefelbestimmung ihm die Formel:

$$2\,C_6H_5NH_3,\ 2\,C_6H_5CHO,\ SO_2$$

---

[1]) Berl. Ber. 24. 749.
[2]) Liebig's Annal. 210. 128

gegeben. A. Michaelis[1]) stellte jedoch fest, dass dieser Verbindung die Formel:

$$2\,C_6H_5NH_2,\ C_6H_5CHO,\ SO_2$$

zukömmt.

Bedingung bei der Darstellung dieses Körpers ist das Vorhandensein von Wasser, andernfalls entsteht Benzilidenanilin:

$$C_6H_5CH = NC_6H_5.$$

Ich erwartete demnach, dass die Thionylnitroaniline ebenfalls ähnliche Condensationsproducte mit aromatischen Aldehyden liefern würden. Es ergab sich jedoch, dass schon beim Lösen dieser Verbindungen in Alkohol eine Reaction eintrat, so dass hier der Verlauf der Umsetzung ein ganz anderer ist.

**Nitrobromthionylanilin und absoluter Alkohol.**

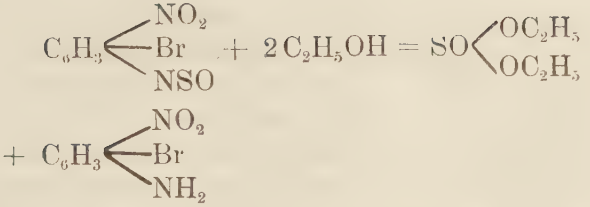
Nitrobromthionylanilin wurde im Reagenzglas mit Alkohol übergossen. Während Thionylanilin mit absolutem Alkohol nicht reagirt, vielmehr nach Abdestilliren derselbe unverändert zurückbleibt, war hier das Verhalten ein anderes, indem schon in der Kälte eine Trübung unter Entwickelung von Reactionswärme eintrat.

Zugleich bemerkt man den charakteristischen Geruch von Schwefligsäureester. Es schied sich am Boden des Reagenzglases eine krystallinische Masse ab, die als das bei 131° schmelzende p-Brom-m-Nitroanilin erkannt wurde.

Der Versuch war demnach in der Weise verlaufen, dass zwei Moleküle des Alkohols mit der Gruppe „SO" zu Schwefligsäureäthylester zusammengetreten waren unter gleichzeitiger Regeneration der Base:

---

[1]) Berl. Ber. 24. 750.



Ein im grösseren Massstabe ausgeführter Versuch bestätigte diese Annahme, da es gelang, den bei 150—160° siedenden Ester zu erhalten und durch Verseifen zu identificiren.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob sich die substituirten Thionylaniline im Allgemeinen in diesem Sinne verhalten. Die dahingehenden Untersuchungen sind nachfolgend beschrieben.

Zu bemerken ist noch, dass p-Brom-m-Nitrothionylanilin, direct mit Benzaldehyd zusammengebracht oder in Benzollösung damit versetzt, das Benzilidennitrobromanilin lieferte, das später besprochen werden wird.

**m-Nitrothionylanilin und absoluter Alkohol.**

Das schön krystallisirende, von Hümme[1]) dargestellte m-Nitrothionylanilin wurde nach den Angaben von Michaelis und Hümme aus dem m-Nitroanilin durch Zusatz der berechneten Menge Thionylchlorid in Benzollösung gewonnen.

Die Reaction ist schon nach ein- bis zweistündiger Dauer vollendet, und es krystallisirt der Körper nach Abdestilliren des Benzols bis ungefähr zur Hälfte und Zugabe und Petroläther in prächtigen, langen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 63° aus. Diese Verbindung liefert, wie Hümme[2])

[1]) Berl. Ber. 24. 754.
[2]) Ann. Chem. 274, 224.

zeigte, in alkoholischer Lösung leicht das Benzaldehyd-Nitrophenylthionaminsaure-m-Nitroanilin. Dementsprechend fand bei Zugabe von absolutem Alkohl in der Kälte keinerlei Einwirkung statt, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich jedoch m-Nitroanilin aus, welches ich durch seinen Schmelzpunkt 109,5° identificirte. Auch hier gelang es mir, den Schwefligsäureester durch fractionirte Destillation zu erhalten, so dass man annehmen kann, dass die Nitrothionylaniline mit absolutem Alkohol, im Gegensatz zu Thionylanilin, Ester der schwefligen Säure bilden.

Um ferner festzustellen, ob das Vorhandensein der Nitrogruppe diese Reaction herbeiführt, liess ich Alkohol auf das ebenfalls von Michaelis und Hümme[1]) beschriebene p-Chlorthionylanilin einwirken.

Dieser Körper bildet ein gelbes Oel, welches schnell zu bei 36° schmelzenden Krystallen erstarrt. In der Kälte mit absolutem Alkohol zusammengebracht, reagirt er nicht. Beim Erhitzen wird jedoch die freie Base regenerirt und gelingt es auch hier, den Schwefligsäureäthylester zu isoliren:

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\NSO\end{cases} + 2\,C_2H_5OH = SO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}Cl\\NH_2\end{cases}$$

Das p-Chloranilin bekam ich durch Destillation mit Wasserdämpfen wieder.

In Folge dieser Untersuchungen kann man annehmen, dass substituirte Thionylaniline mit

[1]) Berl. Ber. 24. 754. Ann. Chem. a. a. O. S. 217.

absolutem Alkohol beim Erhitzen Ester der schwefligen Säure bilden, also sich ähnlich wie das Thionylchlorid verhalten.

Im Anschluss hieran habe ich noch das Verhalten der substituirten Nitrothionylaniline gegenüber Phenol und Benzylalkohol festgestellt.

### m-Nitrothionylanilin und Phenol.

10 Gramm der Verbindung wurden mit der berechneten Menge Phenol (2 Moleküle) erst auf dem Wasserbade, und als so eine merkliche Einwirkung dabei nicht stattfand, auf dem Oelbade auf 175 bis 180° erwärmt.

Die Flüssigkeit wurde tief dunkelroth und es liess sich etwas entweichende schweflige Säure durch mit Jodsäure getränktem Papier nachweisen.

Nach dreistündigem Erhitzen schüttelte ich das Reactionsproduct mit Natronlauge aus, es hatte sich aber schon vor Zugabe des Alkalis ein fester Körper abgeschieden, den ich auf Filtrirpapier brachte, trocknete und durch den Schmelzpunkt 109½° als m-Nitroanilin erkannte. Bei Zugabe von Aether zur alkalischen Lösung wurde der Rest der Base aufgenommen und von der alkalischen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt.

Versetzt man eine Probe dieser Lösung mit etwas Schwefelsäure unter gleichzeitigem Erwärmen, so tritt der charakteristische Geruch nach schwefliger Säure auf.

Nachdem die alkalische Lösung angesäuert war, konnte Phenol daraus isolirt werden. Es waren also die Zersetzungsprodukte eines schwefligsauren Phenylesters gebildet, der vielleicht vor der Verseifung mit Alkali in dem ursprünglichen Einwirkungsprodukt enthalten war. Jedenfalls gelang es nicht, die von

Tassinari [1]) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol erhaltene Verbindung das Dioxylphenylsulfid:

$$S\begin{matrix}C_6H_4OH \\ C_6H_4OH\end{matrix}$$

zu finden, die Reaction verläuft also bei Anwendung einer Thionylverbindung mit Phenol anders, als wenn man Thionylchlorid direct auf Phenol einwirken lässt.

Da wegen der Unbeständigkeit eines solchen Phenylesters der schwefligen Säure eine Trennung durch Destillation nicht möglich erschien und auch ein fester Körper, welcher diesen Ester darstellen konnte, aus dem Reactionsproduct nicht zu erhalten war, so musste die Isolirung dieses interessanten Körpers aufgegeben werden.

### Substituirte Thionylaniline und Benzylalkohol.

Bei einem Vorversuch wurde im Reagenzglase beim Erhitzen des Nitrobromthionylanilins, sowie des m-Nitrothionylanilins mit Benzylalkohol der stark auftretende Geruch nach schwefliger Säure constatirt. In Folge dessen lag die Vermuthung nahe, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass sich Benzylaniline bilden unter Entweichen von schwefliger Säure. Um diesem Reactionsverlaufe in einfacher Weise nachzugehen, ging ich vom p-Nitro-(thionyl)anilin aus, dessen Benzylverbindung bekannt ist. Ich stellte mir also das von A. Michaelis und Hümme [2]) studirte p-Nitrothionylanilin dar.

10 Gramm dieser Substanz wurden mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Benzylalkohol auf

[1]) Berl. Ber. 23. Ref. 491.
[2]) Berl. Ber. 24 753.

freier Flamme im Kolben erhitzt. Es entwich viel schweflige Säure, das Reactionsproduct wurde dickflüssig und nach dem Erkalten fest. Es gelang mir, ein wenig von der Substanz durch Umkrystallisiren aus Benzol zu reinigen. Dieselbe zeigte nunmehr den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des p-Nitroanilins.

Die Reaction war also demnach nicht nach der ersten Annahme verlaufen. Da viel schweflige Säure entwichen war, so konnte sich schwerlich Schwefligsäure-Benzylester gebildet haben, auch war durch Wiedererhalten des p-Nitroanilins erwiesen, dass dessen erwartete Benzylverbindung nicht entstanden war.

Die weitere Untersuchung ergab, dass folgende Reaction stattgefunden hatte:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NSO\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5CH_2OH\\C_6H_5CH_2OH\end{matrix}$$

liefert unter Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Benzylalkohol den Dibenzyläther:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NSO\end{matrix} + H_2O + \begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}O$$

Das gebildete Wasser wirkt auf die Thionylverbindung, regenerirt die freie Base und spaltet schweflige Säure ab:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NSO\end{matrix} + H_2O = SO + C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}$$

Die Reaction verläuft also in zwei Phasen. Der Benzyläther wurde in folgender Weise nachgewiesen.

Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter, warmer Salzsäure behandelt, bis sämmtliches Nitroanilin gelöst war, die Flüssigkeit alsdann wiederholt mit Aether geschüttelt und der ätherische Auszug durch Eintropfenlassen in ein kleines, auf dem Wasserbade erwärmtes Destillirkölbchen vom Aether befreit.

Der Rückstand wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei ich eine über 300° siedende gelbe, ölartige Substanz erhielt, welche folgendes Analysenresultat lieferte:

Analyse:

0,2082 Subst. ergaben 0,642 $CO_2$.

| Berechnet für $(C_7H_7)_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| 84,85 % C. | 84,53 % C. |

0,2082 Subst. ergaben 0,1351 $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 7,07 % H. | 7,20 % H. |

Ausserdem wurde noch etwas Benzyläther nach der von Cannizaro[1]) angegebenen Methode zum Vergleich hergestellt.

Es wird Benzylalkohol mit wasserfreier Borsäure im geschlossenen Kolben auf dem Oelbade mehrere Stunden auf 120–125° erhitzt und das entstandene feste Product mit Sodalösung bis zum Auflösen der Borsäure versetzt.

Auf der Oberfläche scheidet sich der gebildete Körper als stark fluorescirendes Oel ab. Im Scheidetrichter vom alkalischen Product getrennt, wird er durch Destillation als gelbes, bei 300° siedendes Oel erhalten.

Die physikalischen Eigenschaften des so dargestellten Benzyläthers stimmten mit denen des von mir erhaltenen Körper überein.

### Benzaldehyd und p-Brom-m-Nitroanilin.

Da die Benzylidenverbindung dieses Körpers noch nicht bekannt war, liess ich auf 5 Gramm p-Brom-m-Nitroanilin die berechnete Menge Benzaldehyd

[1]) Liebig's Ann. 92. 115.

unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade einwirken. Der Körper löst sich glatt in Benzaldehyd, und nach kurzem Erwärmen erstarrt die Masse krystallinisch.

Aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, zeigt die Verbindung den constanten Schmelzpunkt von 65°.

Analyse:

0,2627 Subst. ergaben 0,502 $CO_2$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| auf $C_6H_5CH = NC_6H_3\langle^{Br}_{NO_2}$ | |
| 51,14 % C. | 51,234 % C. |

0,2627 Subst. ergaben 0,065 $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 2,954 % H. | 2,712 % H. |

Stickstoffbestimmung:

0,2185 Subst. lieferten 16,5 cbcm. N bei 12° und 767 mm.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 9,18 % N. | 9,043 % N. |

Das Benzyliden-Nitrobromanilin krystallirt in hellbraunen Nadeln, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Lässt man auf diesen Körper verdünnte Salzsäure einwirken unter gleichzeitigem Erwärmen, so verändert sich der Körper in dem Sinne, dass sich salzsaure Base bildet und der Geruch von Benzaldehyd auftritt, indem sich letzterer Körper zurückbildet.

Bemerkt sei, dass das Nitrobromthionylanilin, mit Benzaldehyd direct zusammengebracht oder in

wasserfreier Benzollösung ebenfalls Benzyliden-Nitrobromanilin liefert.

Die Reaction verläuft bei Anwendung der Thionylverbindung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\NSO\end{cases} + C_6H_5CHO$$

$$= SO_2 + C_6H_5CH = NC_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\end{cases}$$

Nimmt man die freie Base, so ist der Reactionsverlauf ein folgender:

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5CHO$$

$$= H_2O + C_6H_5CH = NC_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\end{cases}$$

**Benzaldehyd und Dibromnitroanilin.**

Der Versuch in derselben Weise, wie mit der Monobromnitroverbindung angestellt, verlief hier völlig negativ. Die erhaltene Verbindung zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Dibromnitroanilins.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die auf Dibromnitroanilin berechnete Procentzahl von 9,46 % N.

Analyse:

0,1755 Subst. ergaben 14 cbcm. N bei $12^1/_2{}^0$ und 756 mm.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| auf $C_6H_2Br_2NO_2NH_2$ | |
| 9,46 % N. | 9,41 % N. |

Der electronegative Charakter scheint also bei dieser Verbindung schon so ausgesprochen zu sein, dass Benzaldehyd mit derselben zusammengebracht, nicht mehr eine Benzylidenverbindung liefert.

# Thionylchlorid

und

# Carbaminsäureester.

Nach den Untersuchungen von Michaelis und Siebert[1]) wirkt Thionylchlorid auf Säureamide wasserentziehend unter Bildung von Nitrilen:

$$CH_3CONH_2 + SOCl_2 = CH_3CN + SO_2 + 2HCl.$$

Ich erwartete demnach bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester zu Cyanätholinen resp. Isocyansäureäthern zu gelangen, eventuell hätten sich unter Salzsäure-Abspaltung Thionylverbindungen der Carbaminsäureester bilden können.

Die Reaction verläuft jedoch in einer anderen Richtung insofern, als nicht Wasser oder bei Bildung von Thionylverbindungen Salzsäure, sondern Alkohol austritt und sich 2 Moleküle des Carbaminsäureesters zu dem entsprechenden Allophansäureester vereinigen. Da diese Umsetzung glatt von statten geht, so dürfte sie bei der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien eine der bequemsten Darstellungsmethoden von Allophansäureestern bilden.

---

[1]) Annal. d. Chem. 274. 312.

### Thionylchlorid und Urethan.

30 Gramm Urethan (2 Mol.) wurden in der vier- bis fünffachen Menge Benzol gelöst und mit 20 Gramm Thionylchlorid (1 Mol.) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt bald ein Gasgemenge zu entweichen, in welchem Salzsäure, schweflige Säure und Chloräthyl nachgewiesen wurden und aus der kochenden Flüssigkeit scheidet sich allmälig ein krystallinisches Pulver aus. Nach drei- bis vierstündigem Kochen vermehrt sich die Krystallabscheidung nicht mehr; man lässt daher erkalten, filtrirt und wäscht mit Benzol nach. Kocht man das Filtrat nochmals mit etwas Thionylchlorid, so wird besonders nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Benzols noch eine zweite Krystallisation von derselben Reinheit wie die erste erhalten. Der so gewonnene Körper zeigt das Verhalten des reinen Allophansäureäthylesters (Schmelzpunkt 193 bis 194 °).

Analyse:

0,1396 Subst. ergaben 0,1879 $CO_2$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 36,36 % C. | 36,67 % C. |

0,1396 Subst. ergaben 0,08 $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 6,06 % H. | 6,36 % H. |

Stickstoffbestimmung:

0,1417 Subst. ergaben 25,4 cbcm. N bei 10 ° C. und 767 mm.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 21,2 % N. | 20,92 % N. |

Die Ausbeute aus diesem Ester betrug 15 Gramm (statt 21 Gramm berechnet), also etwa 70 % der Theorie.

Die Mutterlauge enthält gewöhnlich noch etwas unverändertes Urethan. Hat man dieses durch Destillation im luftverdünnten Raum entfernt, so hinterbleibt eine halbfeste Schmiere, der man durch Auskochen mit Wasser einen schwefelhaltigen, schwer schmelzbaren Körper entziehen kann, mit dem ich mich nicht weiter beschäftigt habe. Cyanursäure, welche ich zu finden erwartete, konnte ich nicht nachweisen.

Die Umsetzung verläuft daher im Wesentlichen nach folgendem Schema:

$$2\,COOR \cdot NH_2 + SOCl_2$$
$$= COOR \cdot NHCONH_2 + HCl + SO_2 + ClR.$$

Michaelis und Siebert[1]) halten es für nicht unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide intermediär die Wallach'schen Amid- und Imidchloride entstehen. Man könnte darnach annehmen, dass auch aus dem Urethan sich zunächst ein Chlorourethan:

$$CCl_2OC_2H_5 \cdot NH_2$$

bildet, welches nun aber nicht unter Salzsäureabspaltung in das unbeständige Cyanätholin, sondern unter Chloräthylabgabe in das Harnstoffchlorid übergeht.

Dieses letztere bildet aber nach den Untersuchungen von Gattermann[2]) mit überschüssigem Urethan sehr leicht Allophansäureester. — Indessen ist die Entstehung von Amidchloriden durch Thionylchlorid nicht sicher nachgewiesen, wie auch

[1]) Ann. d. Chem. 274. 312.
[2]) Ann. d. Chem. 244. 29.

Michaelis und Siebert hervorheben. Ausserdem sollte man, die Richtigkeit obiger Interpretation zugegeben, erwarten, dass Phenylurethan mit Thionylchlorid in analoger Weise Diphenylallophansäureester bildete. Das ist jedoch, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugte, nicht der Fall. Phenylurethan wird von Thionylchlorid bei niederer Temperatur nur wenig angegriffen, beim Erhitzen im Druckrohr aber grösstentheils verkohlt.

Es ist daher wohl anzunehmen, dass Thionylchlorid auf Urethan nur alkoholentziehend wirkt, wobei zunächst Aethylschwefligsäurechlorid [1]) entsteht, welches entsprechend seiner geringen Beständigkeit weiter in Chloräthyl und schweflige Säure zerfällt.

**Thionylchlorid und Carbaminsäureamylester.**

Ganz in derselben Weise wie auf den Aethylester der Carbaminsäure wirkt das Thionylchlorid auf den Amylester. Da der entstehende Allophansäureamylester indessen leichter in Benzol löslich ist, als der entsprechende Aethylester, so ist die Ausbeute an jenem nicht ganz so gut, als an diesem, sie beträgt 50–55 % der Theorie. Der Allophansäureamylester krystallisirt erst nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit in glänzenden Blättchen oder Nadeln heraus und ist sofort vollkommen rein. (Schmelzpunkt 162 °.)

Analyse:

0,2315 Subst. ergaben 0,408 $CO_2$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_7H_{14}N_2O_3$ | |
| 48,27 % C. | 48,369 % C. |

[1]) Berl. Ber. 7. 1074. (Michaelis und Wagner.)

0,2315 Subst. ergaben 0,1713 $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_7H_{14}N_2O_3$ | |
| 8,08 % H. | 8,22 % H. |

**Thionylchlorid und Allophansäureester.**

Wie schon vorher erwähnt, hatte ich erwartet, unter den Reactionsproducten von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester Cyanursäure aufzufinden, welche aus dem Allophansäureester durch weitere Alkoholabspaltung leicht entstehen konnte. Indessen wirkt das Thionylchlorid beim Kochen in Benzollösung auf Allophansäureester noch nicht ein. Erst wenn man im Druckrohr arbeitet und die Temperatur auf 140–150° steigert, unter Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel, wird nach drei- bis vierstündigem Erhitzen eine ziemlich glatte Umsetzung des Allophansäureesters zu Cyanursäure erreicht.

Beim Oeffnen der Röhren entweicht Salzsäure, schweflige Säure und Chloräthyl; 5 Gramm Allophansäureäthylester gaben auf diese Weise 2 Gramm aus Wasser umkrystallisirte, reine Cyanursäure, welche durch ihre Krystallform, das Verhalten beim Erhitzen und Ueberführung in das Cuprammonium und Natriumsalz identificirt wurde.

Es war mir schliesslich von Interesse festzustellen, ob diese oben ausgeführte, alkoholentziehende Wirkung des Thionylchlorids auch noch anderen, sonst ähnlich wirkenden Verbindungen zukomme.

Organische Säurechloride acidyliren bekanntlich die Carbaminsäureester.

Carbonylchlorid aber bildet nach einer Angabe von Morris Loeb[1]) mit Urethan allerdings Allo-

[1]) Berl. Ber. 19. 2344.

phansäureester in geringer Menge, indessen verdankt letzerer wahrscheinlich hier seine Entstehung der secundären Zersetzung complicirter Verbindungen.

Ich brachte nun Phosphortri- und Oxychlorid mit Urethan in Reaction, ohne indessen eine ähnliche Wirkung wie mit Thionylchlorid oder überhaupt irgend eine glatte Umsetzung zu erzielen.

Ebenso resultatlos verliefen Versuche, die Alkoholabspaltung durch Chlorwasserstoff zu bewirken. So z. B. trat beim Erwärmen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung des Urethans in Eisessig auf 90 bis 100° im Druckrohr glatte Spaltung in Chlorammonium, Chloräthyl und Kohlendioxyd ein.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Institut der Grossherzogl. Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Interesse und Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso drücke ich Herrn Dr. G. Schroeter für die vielfache Anregung, die er mir bei dem letzten Theil der Arbeit zu Theil werden liess, meinen besten Dank aus.